

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 890 584 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
13.01.1999 Patentblatt 1999/02

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 10/06

(21) Anmeldenummer: 98112262.5

(22) Anmeldetag: 02.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erreichungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.07.1997 DE 19729833

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Herrmann, Hans-Friedrich, Dr.  
64521 Gross-Gerau (DE)  
• Hohner, Gerd, Dr.  
86368 Gersthofen (DE)

### Bemerkungen:

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

### (54) Polypropylenwachs

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polypropylen-Homopolymeren und Copolymer-Wachse, die durch Polymerisation unter Verwendung von Metallocen-Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff hergestellt wurden und eine Schmelzviskosität von weniger als 100 mPas, gemessen bei 170 °C, aufweisen.

Diese Wachse zeigen durch ihre hohe Temperaturstabilität weder Verfärbungs- noch Vernetzungsreaktionen und sind sehr gut geeignet für die Verwendung von Tonern, zur Kunststoffverarbeitung, für Masterbatches, für Druckfarben, Lacke und Schmelzkleber.

EP 0 890 584 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein niederviskoses, hartes Polypropylen-Wachs, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie auf dessen Verwendung.

Der thermische Abbau von isotaktischem Polypropylen ergibt harte PP-Wachse, ist allerdings energieaufwendig und führt zu teilweise verfärbten Produkten welche Doppelbindungen enthalten.

Die Polymerisation von Propen mit Ziegler-Natta Katalysatoren (EP-A-584 586, DE-A-23 29 641) erfordert hohe Mengen Wasserstoff und ist hierdurch ebenfalls auf höherviskose Wachse beschränkt.

Die Herstellung von 1-Olefinpolymerwachsen mit enger Molmassenverteilung und hoher Isotaktizität mit Metallocenen ist bekannt. Die entstehenden Produkte bleiben jedoch auch bei der Regelung durch hohe Wasserstoff-Pegel oberhalb einer Schmelzviskosität von 100 mPas (EP-A-321 852).

EP-A-321 853 beschreibt die Verwendung von Metallocen-Katalysatoren zur Herstellung von niedermolekularen PP-Wachsen. Die entstehenden Produkte besitzen jedoch eine geringe Isotaxie von kleiner 70 %.

Darüber hinaus gibt es Metallocene (EP-A-416 566) welche in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur zur Herstellung von Polypropylen von unterschiedlichem Molekulargewicht verwendet wurden. Das mittlere Molekulargewicht sinkt durch die Erhöhung der Polymerisationstemperatur. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte besitzen ungesättigte Kettenenden und sind hierdurch in der Anwendung thermisch wenig stabil.

Die Aufgabe bestand somit darin, sehr niedrigviskose Polypropylen-Wachse von hoher Härte und guter Temperaturstabilität herzustellen.

Es wurde gefunden, daß durch Polymerisation von Propen zusammen mit Comonomeren unter Verwendung von Metallocenen bei zusätzlicher Verwendung von Wasserstoff neuartige niedermolekulare PP-Wachse herstellbar sind. Diese besitzen eine Schmelzviskosität von kleiner 100 mPas bei 170 °C und haben keine ungesättigten oder polaren Gruppen in der Kette, welche Verfärbungs- und Vernetzungsreaktionen fördern können. Bevorzugt besitzen die Polypropylen-Homopolymerwachse eine Isotaxie von größer 70 % und eine Schmelzwärme von größergleich 80 J/g um eine hohe Härte zu gewährleisten.

Die Anmeldung betrifft daher mit Metallocenen hergestellte harte PP-Homopolymer- und PP Copolymer-Wachse mit gesättigten Kettenenden, wobei das Wachs keine oder weniger als 10 % ungesättigte Endgruppen besitzt, einer Schmelzviskosität von kleiner 100 mPas gemessen bei 170 °C und einem isotaktischen Index größer gleich 70 % sowie deren Verwendung.

Es wurde weiter gefunden, daß diese neuartigen Wachse in vielfältigen Einsatzgebieten vorteilhaft anwendbar sind. Sie erlauben als Komponente in Tonern durch ihre niedrige Viskosität eine gute Mischbarkeit bei der Toner Herstellung. Niedrigviskose PP-Wachse finden daher in besonderer Weise Anwendung für den Einsatz als Komponente in Schwarz und Farb-Tonern in Photokopierern und Laserdruckern.

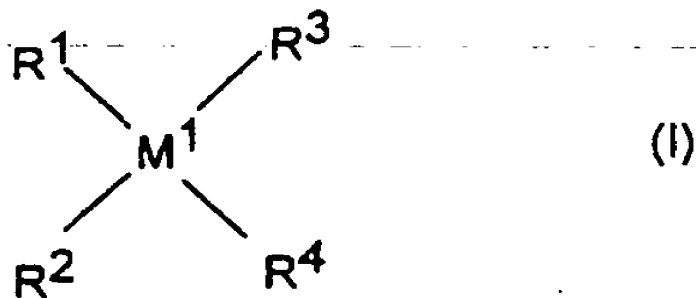
In gleicher Weise sind diese Wachse vorteilhaft einsetzbar zur Herstellung von Druckfarben, in Lacken und als Komponente in Schmelzklebern.

Sofern pulverförmige Mischungen hergestellt werden sollen, erlaubt die hohe Kristallinität der Wachse eine leichte Mahlbarkeit der Mischung und vermeidet ein Verkleben der Pulver wie dies bei Verwendung niedrigisotaktischer Wachse regelmäßig zu beobachten ist.

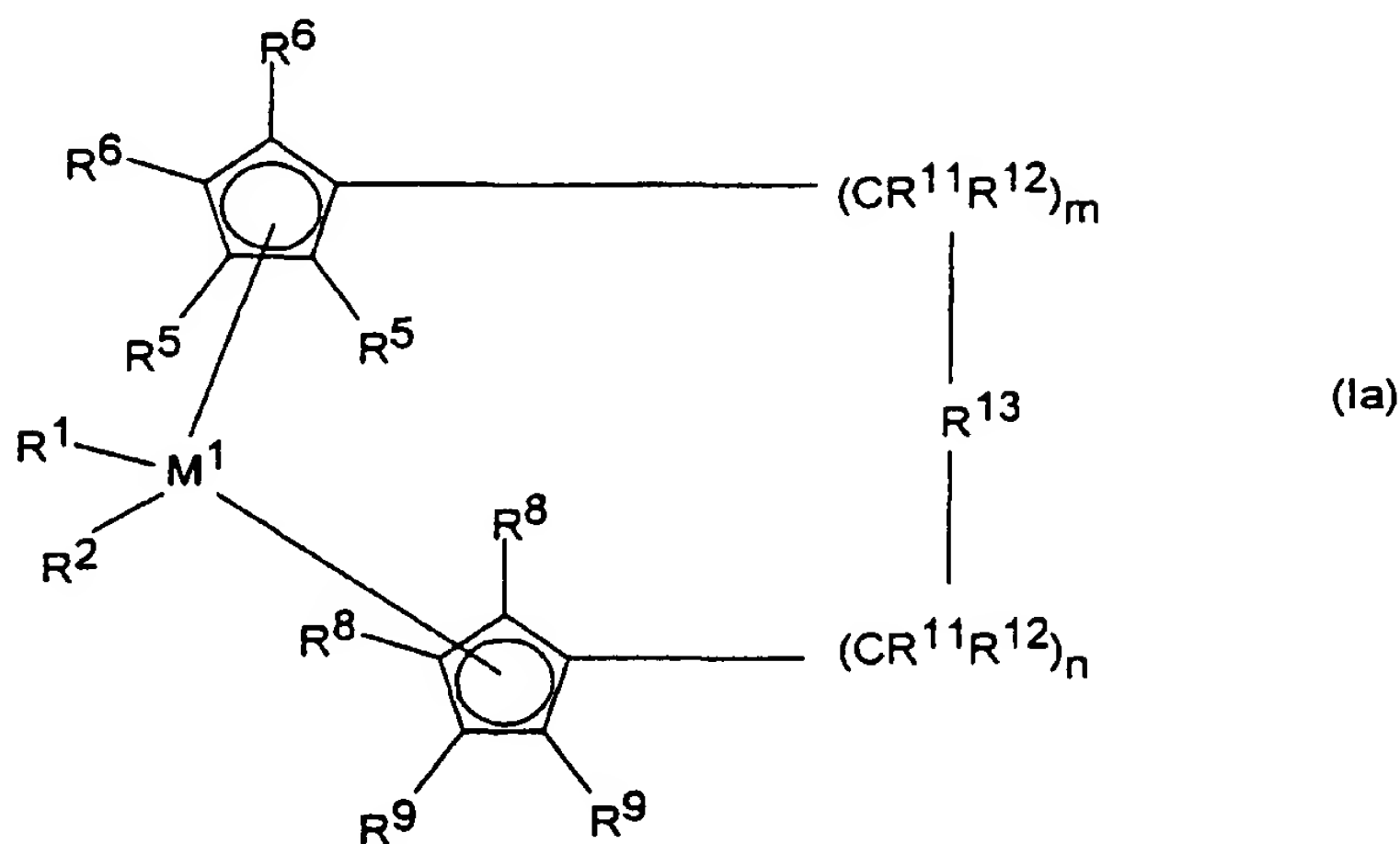
In allen Anwendungen wird eine Verfärbung oder Vernetzung der Schmelze vermieden, wodurch für den Anwender auch bei hohen Temperaturen und langen Wartezeiten in Verarbeitungsmaschinen keine Veränderung der Wachsschmelze erfolgt.

Aus diesem Grund ist die Verwendung der so hergestellten Wachse als Hilfsmittel in der Kunststoffverarbeitung, zum Beispiel als Gleitmittel sehr vorteilhaft. Insbesondere vorteilhaft ist die Verwendung bei der Herstellung von Masterbatches, zum Beispiel von Pigmenten oder Farbstoffen zur Polymer-Einfärbung. Die niedrige Viskosität der Wachsschmelze ermöglicht eine verbesserte Benetzung und Dispergierung der Farbträger und erhöht dadurch die Farbausbeute und Intensität.

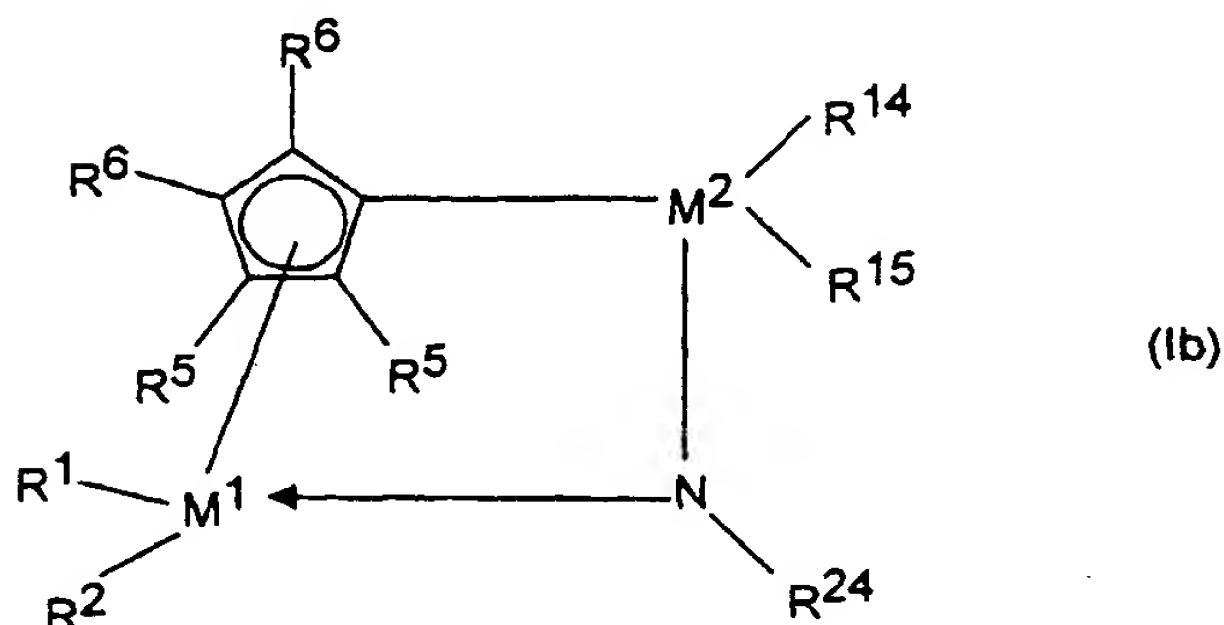
Bevorzugt sind Polyolefin-Wachse, hergestellt durch die Verwendung von Sandwich-Chelat-Verbindungen, insbesondere solche hergestellt durch die Verwendung von Metallocen-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I darstellt:



Diese Formel umfaßt auch Verbindungen der Formel Ia



und der Formel Ib



In den Formeln I, Ia und Ib ist M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkon und Hafnium.

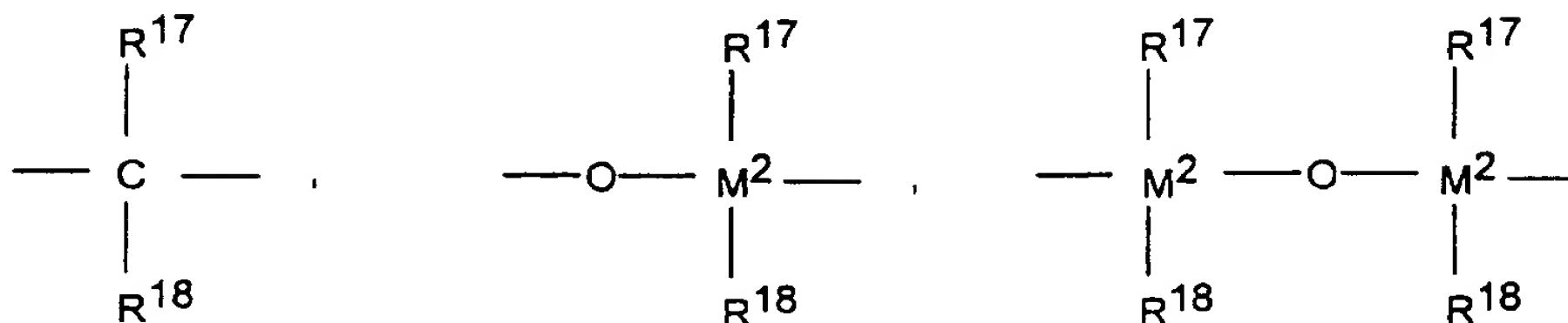
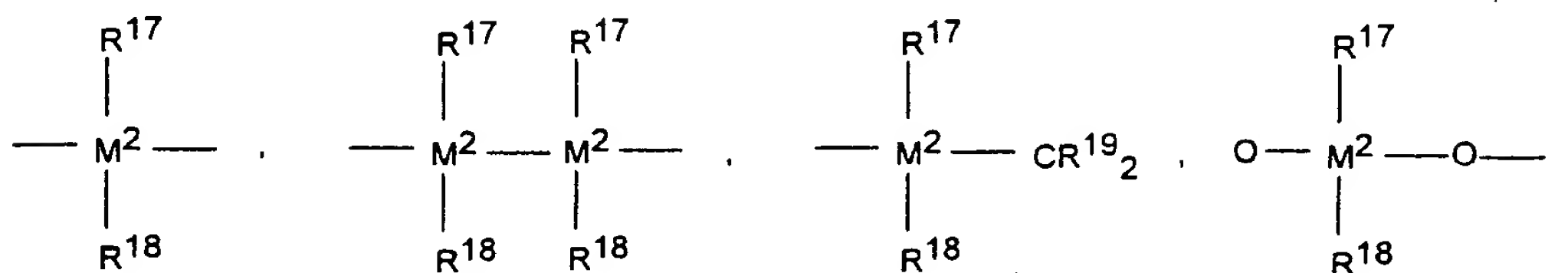
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl, Indenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können. Außerdem kann einer der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R<sup>24</sup> die Bedeutung von R<sup>17</sup> hat und vorzugsweise Methyl, t-Butyl oder Cyclohexyl ist.

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, einen -NR<sup>16</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>16</sup>-, -OSiR<sup>16</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>16</sup><sub>3</sub>- oder -PR<sup>16</sup><sub>2</sub>-Rest, worin R<sup>16</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, ist, oder je zwei benachbarte Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> oder R<sup>10</sup> bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders

bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Indenyl, Benzoindenyl, Fluorenyl und Cyclopentadienyl.

$R^{13}$  ist



$=BR^{17}$ ,  $=AlR^{17}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{15}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{15}$  oder  $=P(O)R^{15}$ , wobei  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise  $CF_3$ -Gruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ , vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ , vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ , vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{19}$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

$M^2$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.  $R^{13}$  ist vorzugsweise  $=CR^{17}R^{18}$ ,  $=SiR^{17}R^{18}$ ,  $=GeR^{17}R^{18}$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=PR^{17}$  oder  $=P(O)R^{17}$ .

$R^{11}$  und  $R^{12}$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $R^{17}$  genannte Bedeutung.  $m$  und  $n$  sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei  $m$  plus  $n$  null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

$R^{14}$  und  $R^{15}$  haben die Bedeutung von  $R^{17}$  und  $R^{18}$ .

Beispiele für geeignete Metallocene sind die rac-Isomeren von:

Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzo-6,7-dihydroindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,  
sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.

Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der Formel I sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane oder auch aluminiumfreie Systeme wie  $R^{22}_xNH_{4-x}BR^{23}_4$ ,  $R^{22}_xPH_{4-x}BR^{23}_4$ ,  $R^{22}_3CBR^{23}_4$  oder  $BR^{23}_3$ . In diesen Formeln bedeutet  $x$  eine Zahl von 1 bis 4, die Reste  $R^{22}$  sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten  $C_1-C_{10}$ .

Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl oder zwei Reste R<sup>22</sup> bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R<sup>23</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R<sup>22</sup> für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R<sup>23</sup> für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylol oder Toluol.

5 Diese Cokatalysatoren sind insbesondere geeignet in Kombination mit Metallocenen der Formel I, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine Aryl- oder Benzylgruppe, vorzugsweise Methylgruppe, bedeuten. Die Derivatisierung zu den Metallocenen der Formel I kann nach literaturbekannten Methoden, beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Methylolithium erfolgen (vgl. Organometallics 9 (1990) 1359; J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6263).

10 Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponente erforderlich, um einen Schutz vor polaren Katalysator-Giften aufrecht zu erhalten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindungen, wie z. B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen geeignet.

Je nach Verfahren können auch geträgerte Einzentren-Katalysatoren zur Verwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen die Restgehalte von Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wachse wird Propen in Gegenwart von Wasserstoff sowie optional weiterer Olefine oder Diolefine mit 2 bis 18 C-Atomen als Comonomere polymerisiert. Beispiele für verwendbare Comonomere sind Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, Styrol oder cyclischen Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin und deren strukturellen Abkömmlingen sowie Diolefine wie 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 1,3- oder 1,5-Cyclooctadien. Bevorzugt ist die Polymerisation von Propylen sowie die Copolymerisation von Propylen mit einem 1-Olefin mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Copolymerwachse sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Buten- und Propylen/1-Hexen-Wachse.

Beispiele für Terpolymere sind Propylen/Ethylen/1-Buten- oder Propylen/Ethylen/ 1,5-Hexadien-Terpolymerwachse.

25 Copolymerwachse enthalten 0 bis 20 Gew.-% des Comonomers bezogen auf das Gesamtpolymer. Terpolymerwachse enthalten mindestens 80 Gew.-% des Hauptmonomers, wobei die beiden Comonomere jeweils bis zu 19 Gew.%, in Summe beider Comonomere jedoch maximal 20 Gew.% am Gesamtpolymer enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Wachse enthalten weniger als 10 % ungesättigte Endgruppen, bevorzugt weniger als 5 % ungesättigte Endgruppen.

30 Die nach diesem Verfahren hergestellten isotaktischen Polypropylen-Homopolymerwachse besitzen eine Isotaxie von größer 70 % und eine Schmelzwärme  $\Delta H$  von größer gleich 80 J/g um eine hohe Härte zu gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen Wachse können in jedem geeigneten Reaktor-Typ hergestellt werden, wie ein Loop-Reaktor, Autoklav oder Gasphase. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt bevorzugt nicht über die Variation der Polymerisationstemperatur, sondern bei konstanter Temperatur durch Veränderung des Wasserstoff-Drucks.

35 Die für die Anwendung der erfindungsgemäßen Wachse kennzeichnende Eigenschaft für die Kettenlänge ist die Viskosität in der Schmelze bei 170 °C von kleiner 100 mPas.

Beispiele:

40 In den nachstehenden Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

DSC = Differential Scanning Calorimetry  
 GPC = Gel-Permeations-Chromatographie  
 GC = Gaschromatographie  
 45 Mw = Molmassengewichtsmittel in g/mol nach GPC  
 Mn = Molmassenzahlenmittel in g/mol nach GPC  
 Mw/Mn = Polydispersität

50 Schmelzpunkte (Smp) und Schmelzwärmen ( $\Delta H$ ) wurden durch DSC-Messungen mit einem "Perkin-Elmer DSC 7" bei 10 °C/min Aufheiz- und Abkühlrate aus dem 2. Aufheizen bestimmt.

Die Schmelzviskositäten (SV) sind bei 170 °C mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt worden.

Die Bestimmung des Isotaktischen Index (I.I.) erfolgt durch IR-Spektroskopie nach J. P. Luongo, J. Appl. Polym. Chem., 3, 302 (1960).

55 Die Untersuchung der Kettenenden der Polymere erfolgt über <sup>13</sup>C-NMR wie in Polymer, 1989, Vol. 30, S. 428. beschrieben. Sofern weniger als 10 % aller Endgruppen als isopropenyl Endgruppen vorliegen, findet sich in Tabelle 1 die Angabe "gesättigt".

## Beispiel 1:

In einem inerten 100 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurden 30 kg Propen, 12 mmol Triisobutylaluminium vorgelegt, unter Rühren auf 70 °C temperiert und 1,0 bar Wasserstoff zudosiert.

- 5 Parallel hierzu werden 31 mg Ethylen-bis-1,1'-(tetrahydroindenyl)zirkondichlorid in 15 ml 10 Gew.% toluolischer Lösung von Methylaluminioxan gelöst und gerührt. Die Polymerisation wird durch portionsweise Zugabe der Katalysator-Lösung gestartet und die Innentemperatur des Reaktors auf 70 °C geregelt. Wasserstoff wurde gemäß GC-Kontrolle nachdosiert und auf den Anfangswert konstant gehalten. Nach 1 Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von CO<sub>2</sub> gestoppt, der Reaktor entspannt und das Produkt als Schmelze abgelassen. Es resultieren 12,1 kg PP-Wachs.
- 10 Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 3528 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,1. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel 1:

- Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch kein Wasserstoff dosiert. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 12640 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,5.
- 15

## Beispiel 2:

- Beispiel 1 wurde mit 83 mg Ethylen-bis-1,1'-(4,7-dimethylindenyl)zirkondichlorid durchgeführt, wobei 100 mbar Wasserstoff verwendet wurden. Es resultieren 9,7 kg PP-Wachs. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 5346 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,7. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 20

## Beispiel 3:

- Beispiel 1 wurde mit 60 mg Ethylen-bis-1,1'-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkondichlorid durchgeführt, wobei 0,3 bar Wasserstoff verwendet wurden. Es resultieren 13,7 kg PP-Wachs. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 6450 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,5. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 25

## Beispiel 4:

- Beispiel 1 wurde mit 100 mg Ethylen-bis-1,1'-(2-methylindenyl)zirkondichlorid durchgeführt, wobei 2,5 bar Wasserstoff verwendet wurden. Es resultieren 13,3 kg PP-Wachs. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 6110 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,1. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 30

## Beispiel 5:

- Beispiel 1 wurde mit 11 mg Ethylen-bis-1,1'-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkondichlorid durchgeführt, wobei 2,5 bar Wasserstoff verwendet wurden. Es resultieren 12,2 kg PP-Wachs. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 5591 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,27. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 35

## Beispiel 6:

- Beispiel 1 wurde mit 50 mg wiederholt, wobei 0,2 bar Wasserstoff und 0,8 bar Ethylen dosiert wurden. Es resultieren 16,2 kg Propylen/Ethylen-Copolymerwachs. Die GPC-Messung ergibt ein M<sub>w</sub> von 4665 und M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gleich 2,05. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 40
- 45

## Beispiel 7:

- Die Wachse aus den vorangegangenen Beispielen wurden im Trockenschrank bei 200 °C 4 h unter Luftzutritt getempert. Nach dem Abkühlen der Proben wurde die Verfärbung anhand eines Satzes von Vergleichsmustern vorgenommen (Note 1: farblos, Note 6: dunkelbraun). Die Ergebnisse der Temperversuche (Tabelle 1) zeigen, daß Wachse hergestellt unter Gegenwart von Wasserstoff eine verbesserte Thermostabilität besitzen.
- 50

Tabelle 1

Bsp.	Typ	SV (170 °C)	Smp [°C]	ΔH [J/g]	1.1.	Kettenende	Farbnote
1	C3-Homo	30	122	91	86	gesättigt	1 - 2



Tabelle 1 (fortgesetzt)

Bsp.	Typ	SV (170 °C)	Smp [°C]	$\Delta H$ [J/g]	1.1.	Kettenende	Farbnote
V1	C3-Homo	443	121	94	83,7	ungesättigt	5 - 6
2	C3-Homo	55	127	81	79	gesättigt	1
3	C3-Homo	90	118	80	79	gesättigt	1
4	C3-Homo	89	134	82	77,2	gesättigt	2
5	C3-Homo	75	155	125	97	gesättigt	1-2
6	C3/C2-Copo.	41	108	72	75	gesättigt	1

### Patentansprüche

1. Polypropylen-Homopolymer und Copolymer-Wachse, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Polymerisation unter Verwendung von Metallocen-Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff hergestellt wurden und eine Schmelzviskosität von weniger als 100 mPas, gemessen bei 170 °C, aufweisen.
2. Polypropylen-Homopolymer und Copolymer-Wachse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 10 % ungesättigte Kettenenden aufweisen.
3. Harte isotaktische Polypropylen-Homopolymerwachse nach Anspruch 1 oder 2 mit einem isotaktischen Index größer 70 % und einer Schmelzwärme  $\Delta H$  von 80 J/g oder höher.
4. Verfahren zur Herstellung von Wachsen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen-verbrückte stereorigide Metallocene eingesetzt werden.
5. Verwendung der Wachse nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung von Tonern.
6. Verwendung der Wachse nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Kunststoffverarbeitung und zur Herstellung von Masterbatches.
7. Verwendung der Wachse nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung von Druckfarben, in Lacken und als Komponente in Schmelzklebern.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 2262

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 571 882 A (HOECHST AG) 1. Dezember 1993 * Seite 10, Zeile 11 - Zeile 34; Beispiel 3 *	1,3,7	C08F10/06
A	* Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 * * Beispiel 23; Tabelle 3 *	4	
A	EP 0 719 802 A (HOECHST AG) 3. Juli 1996 * Ansprüche 1,2 * * Seite 7, Zeile 50 * * Beispiel 4 *	1,3,6	
A,D	EP 0 321 852 A (HOECHST AG) 28. Juni 1989 * Beispiele 1,5 *	1-4	
A	EP 0 602 509 A (HOECHST AG) 22. Juni 1994 * Seite 9, Zeile 54 - Seite 10, Zeile 11; Beispiel 1 * * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 * * Seite 6, Zeile 30 *	1,3,4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16. November 1998</b>	Prüfer <b>Gamb, V</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)